



REC'D 13 OCT 2003
WIPO PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 27 JAN. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04
Télécopie : 33 (1) 42 93 59 30
www.inpi.fr

BEST AVAILABLE COPY

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*02

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



DB 540 © W / 010801

REMISS DES PIÈCES AOUT 2002 DATE LIEU 99		Réserve à l'INPI	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI		0209841 - 1 AOUT 2002	
Vos références pour ce dossier (facultatif) adsnhomo-IB/SH			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2. NATURE DE LA DEMANDE		<input checked="" type="checkbox"/> Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°	Date <input type="text"/>
		N°	Date <input type="text"/>
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/>	Date <input type="text"/>
		N°	
3. TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
ADSORBANT NON HOMOGENE ET SON UTILISATION DANS DES PROCÉDÉS DE SÉPARATION DIFFUSIONNELLE			
4. DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		<input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5. DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale	<input type="checkbox"/> Personne physique
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Prénoms			
Forme juridique		Organisme professionnelle	
N° SIREN		<input type="text"/>	
Code APE-NAF		<input type="text"/>	
Domicile ou siège	Rue	1 & 4, avenue de Bois Préau	
	Code postal et ville	921852 RUEIL-MALMAISON CEDEX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01.47.52.60.00	N° de télécopie (facultatif)
Adresse électronique (facultatif)		<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	

Remplir impérativement la 2^{me} page

BEST AVAILABLE COPY

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

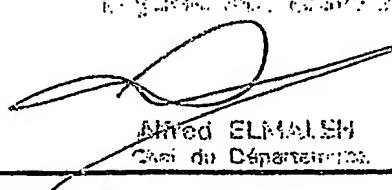
REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES		Réserve à l'INPI
DATE	- 1 AOUT 2002	
LIEU	95	
N° D'ENREGISTREMENT	0209841	
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		

DB 540 Q W / 010801

Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		
1 MANDATAIRE (si il y a lieu)		
Nom		ELMALEH
Prénom		Alfred
Cabinet ou Société		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	1 & 4, avenue de Bois Préau
	Code postal et ville	92185 RUEIL-MALMAISON CEDEX
	Pays	FRANCE
N° de téléphone (facultatif)		01.47.52.62.72
N° de télécopie (facultatif)		01.47.52.70.03
Adresse électronique (facultatif)		
2 INVENTEUR (s)		
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'Inventeur(s)
3 RAPPORT DE RECHERCHE		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance <i>(en deux versements)</i>		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
4 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG <input type="text"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé « Suite », indiquez le nombre de pages jointes		
5 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE <i>(Nom et qualité du signataire)</i>		 Alfred ELMALEH Chef du Département
		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  GUICHET

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
 Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

BEST AVAILABLE COPY

Domaine technique

La présente invention se rapporte à un adsorbant non-homogène, formé d'un cœur et d'au moins une couche extérieure continue, utilisé dans des procédés de séparation diffusionnelle. Les procédés de séparation diffusionnelle exploitent la propriété de deux molécules à être séparées par différence de cinétique de diffusion à l'intérieur de solides de composition chimique différente.

Etat de la technique antérieure

Un adsorbant optimal pour réaliser des séparations à l'échelle industrielle telles que la séparation de l'oxygène et de l'azote de l'air, la séparation de l'argon de l'azote et de l'oxygène, la séparation de paraffines monobranchées des paraffines dibranchées doit présenter, d'une part, une différence de cinétique de diffusion importante entre les molécules à séparer et, d'autre part, une bonne capacité d'adsorption.

Il est connu dans l'état de la technique des adsorbants homogènes, c'est-à-dire constitués d'une même composition chimique dans tout leur volume ; ces adsorbants homogènes présentent généralement soit de bonnes performances en terme de séparation mais n'ont qu'une faible capacité d'adsorption, tel est le cas notamment de la silicalite de type structural MFI, soit présentent de bonnes capacités d'adsorption mais ne permettent pas de réaliser la séparation souhaitée.

Il est déjà également connu dans l'état de la technique des adsorbants non-homogènes formés d'un cœur et d'une couche extérieure (FR-A1-2 794 993, EP-A1-1 080 771). La partie centrale de tels adsorbants non-homogènes n'est que faiblement adsorbante voire ne l'est pas du tout et est recouverte, au moins en partie, d'une couche périphérique adsorbante, généralement une zéolithe. La formulation de tels adsorbants ne permet pas d'améliorer les performances du procédé de séparation en terme de capacité d'adsorption mais uniquement de diminuer la résistance diffusionnelle des espèces adsorbées dans la particule d'adsorbant de façon à disposer de particules d'adsorbant à cinétique élevée. Il s'agit dans ce cas d'une séparation thermodynamique où la sélectivité de la couche périphérique est thermodynamique. La présente invention se propose de fournir un nouvel adsorbant non-homogène présentant une capacité d'adsorption sensiblement améliorée par rapport aux adsorbants homogènes et aux adsorbants non-homogènes dont la partie centrale ne joue pas le rôle d'adsorbant.

Résumé de l'invention

L'adsorbant non-homogène selon l'invention est formé d'un cœur et d'au moins une couche extérieure continue et est caractérisé en ce que le cœur dudit adsorbant présente une 5 capacité d'adsorption volumique représentant au moins 35 % du volume de l'adsorbant et la couche extérieure présente une sélectivité diffusionnelle supérieure à 5. Ledit adsorbant non-homogène est constitué de cristaux regroupés en grains, chaque cristal présentant un cœur et au moins une couche extérieure continue ayant les caractéristiques définies ci-dessus. De préférence, le cœur présente une taille de cristaux comprise entre 0,1 µm et 0,4 10 mm et la couche extérieure continue présente une épaisseur comprise entre 0,01 et 100 µm.

Intérêt de l'invention

La constitution de l'adsorbant non-homogène selon l'invention en un cœur adsorbant et une 15 couche extérieure continue et sélective permet d'obtenir un adsorbant présentant à la fois une capacité d'adsorption élevée tout en assurant une bonne sélectivité. Aussi, la capacité d'adsorption de l'adsorbant non-homogène étant élevée, le coût des procédés de séparation dans lesquels l'adsorbant non-homogène est utilisé s'en trouve significativement réduit puisque la masse d'adsorbant nécessaire à une séparation donnée est inversement 20 proportionnelle à la capacité d'adsorption. L'invention permet donc de diminuer la quantité d'adsorbant à utiliser pour réaliser une séparation.

Exposé de l'invention

25 L'adsorbant selon la présente invention est un adsorbant non-homogène formé d'un cœur ou noyau central et d'au moins une couche extérieure de composition chimique ou de structure cristalline différente de celle du cœur. Ledit adsorbant étant tout particulièrement adapté pour la séparation diffusionnelle de fluides, il est essentiel qu'au moins une couche extérieure de l'adsorbant soit continue sur la surface du cœur de l'adsorbant afin que ledit cœur ne soit pas en contact direct avec la phase fluide à séparer. Le cœur de l'adsorbant selon l'invention permet de garantir une bonne capacité d'adsorption à cet adsorbant tandis 30 qu'au moins une couche extérieure continue sur la surface du cœur de l'adsorbant permet d'assurer une bonne sélectivité diffusionnelle. Aussi la présente invention concerne un adsorbant non-homogène formé d'un cœur et d'au moins une couche extérieure continue 35 caractérisé en ce que le cœur dudit adsorbant présente une capacité d'adsorption volumique représentant au moins 35 % du volume de l'adsorbant et la couche extérieure présente une sélectivité diffusionnelle supérieure à 5. La capacité d'adsorption, exprimée dans le cadre de

la présente invention en % volume, peut être assimilée comme étant le volume d'adsorbant accessible à la molécule susceptible d'être adsorbée par unité de volume de l'adsorbant à la température considérée. Par couche extérieure continue, il faut entendre un recouvrement homogène et d'épaisseur uniforme sur la surface du cœur de l'adsorbant. Ladite couche extérieure continue recouvre intégralement le cœur et se caractérise par une importante sélectivité diffusionnelle vis-à-vis de la séparation souhaitée. Aussi, on peut parler de couche extérieure continue et sélective. Elle présente en conséquence une résistance diffusionnelle importante de façon à ne laisser passer qu'une partie des molécules présentes dans le mélange à séparer, c'est-à-dire les molécules les moins encombrées qui diffusent le plus rapidement. Ladite couche extérieure continue, ayant une sélectivité diffusionnelle supérieure à 5, présente une capacité d'adsorption inférieure à celle du cœur de l'adsorbant selon l'invention. Le cœur, totalement recouvert par ladite couche extérieure continue à forte sélectivité diffusionnelle, présente une sélectivité diffusionnelle bien inférieure à celle de ladite couche. Ni le cœur ni la couche extérieure continue de l'adsorbant selon l'invention sont actifs catalytiquement. Ils ne contiennent aucun métal catalytiquement actif afin d'éviter toute réaction et/ou conversion des molécules au contact de l'adsorbant.

Plus précisément, l'adsorbant selon la présente invention est constitué de grains, chaque grain étant constitué de cristaux. Conformément à l'invention, chaque cristal est formé d'un cœur ayant une capacité d'adsorption volumique représentant au moins 35% du volume de l'adsorbant et d'une couche extérieure continue de sélectivité diffusionnelle supérieure à 5. Selon l'invention, la composition du cœur d'un cristal est différente de celle de la couche extérieure continue de ce même cristal. La non-homogénéité de l'adsorbant selon l'invention se situe donc au niveau du cristal (échelle du micromètre), chaque cristal présentant une composition non-homogène dans tout leur volume.

L'adsorbant selon l'invention peut présenter plusieurs couches extérieures de manière à former un adsorbant multi-couche. Conformément à l'invention, au moins une de ces couches enrobe totalement le cœur de façon à former une couche extérieure continue sur la surface du cœur et telle qu'elle présente une sélectivité diffusionnelle supérieure à 5. L'adsorbant selon l'invention comporte avantageusement une seule couche continue.

De manière préférée, la capacité d'adsorption volumique du cœur de l'adsorbant représente au moins 40 % du volume de l'adsorbant et de manière encore plus préférée, elle représente au moins 45 % du volume de l'adsorbant. La sélectivité diffusionnelle de la couche extérieure continue, recouvrant intégralement le cœur de l'adsorbant, est de préférence supérieure à 10, de manière préférée supérieure à 50, de manière plus préférée supérieure à 100 et de manière encore plus préférée supérieure à 175.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le cœur de l'adsorbant est partiellement ou totalement vide. Dans le cas où le cœur est entièrement vide, la capacité d'adsorption volumique du cœur représente 100% du volume de l'adsorbant. Cette mise en œuvre est particulièrement adaptée pour la séparation de mélanges liquides.

5 Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le cœur de l'adsorbant présentant une capacité d'adsorption volumique représentant au moins 35 % du volume de l'adsorbant est formé d'un matériau adsorbant constitué d'un solide microporeux cristallisé ayant un diamètre de pores compris entre 0,1 et 20 nm ou d'un solide mésoporeux cristallisé ayant un diamètre de pores de 20 à 500 nm. Parmi les solides microporeux cristallisés, on peut choisir
10 par exemple des céramiques, des argiles, des argiles à piliers, des charbons actifs, des silices, des alumines, des silices-alumines, des zéolithes telles que les zéolithes appartenant au type structural FAU (zéolithe X, zéolithe Y), au type structural BEA (zéolithe beta). Parmi les solides mésoporeux cristallisés, les solides MCM-41 et MCM-48 sont particulièrement préférés. De façon générale, toute hétérostructure poreuse, cristallisée ou amorphe, ayant
15 une taille de pores comprise entre 0,1 nm et 500 nm et ayant une capacité d'adsorption volumique représentant au moins 35 % du volume de l'adsorbant, de préférence au moins 40 % du volume de l'adsorbant, et de manière très préférée au moins 45 % du volume de l'adsorbant convient pour former le cœur de l'adsorbant. La taille des cristaux constituant le cœur de l'adsorbant selon l'invention, est avantageusement comprise entre 0,1 µm et 0,4 mm, de manière plus avantageuse comprise entre 0,2 et 50 µm et de manière encore plus avantageuse comprise entre 0,5 et 5 µm. Le cœur de l'adsorbant présente une résistance diffusionnelle négligeable.

Indépendamment de la nature chimique du cœur, c'est-à-dire indépendamment de la présence d'un cœur partiellement ou entièrement vide ou d'un cœur formé d'un solide cristallisé, la couche extérieure continue, présentant une sélectivité diffusionnelle supérieure à 5, est constituée d'un solide microporeux cristallisé ayant un diamètre de pores compris entre 0,1 et 20 nm, de préférence entre 0,1 et 10 nm et de manière encore plus préférée entre 0,1 et 5 nm. Il s'agit par exemple des charbons actifs, des silices, des alumines, des aluminophosphates, des zéolithes échangées ou non avec différents cations, des zéolithes traitées en surface ou avec un dépôt de surface (type organométallique), des métallosilicates tels que les aluminosilicates, les borosilicates et les titanosilicates et des métallophosphates tels que les aluminophosphates, les gallophosphates et les zincophosphates. L'épaisseur de la couche extérieure continue présentant une sélectivité diffusionnelle supérieure à 5 et entourant entièrement le cœur de l'adsorbant peut être variable selon les adsorbants et également pour un adsorbant déterminé en fonction des molécules à séparer et des conditions expérimentales, notamment de la température, de la pression, de la vitesse de circulation du fluide. De préférence, l'épaisseur de ladite couche extérieure est comprise

entre 0,01 et 100 µm et de manière encore plus préférée entre 0,1 et 10 µm. Avantageusement, le cœur de l'adsorbant représente au moins 10 % et au maximum 99% du volume total de l'adsorbant non-homogène selon l'invention, de manière préférée il en représente entre 20 et 90% et de manière encore plus préférée il représente entre 40 et 85%

5 du volume total dudit adsorbant. Dans le cas où l'adsorbant se présente sous forme sphérique ou cylindrique, le rayon du cœur représente au moins 40% du rayon total de l'adsorbant, de manière plus avantageuse il en représente au moins 60% et de manière encore plus avantageuse il représente au moins 70% du rayon total de l'adsorbant. De préférence, l'adsorbant selon l'invention se présente sous forme sphérique.

10 De façon avantageuse et conformément à l'invention, le solide qui constitue le cœur de l'adsorbant présente une taille de pores plus importante que celle du solide qui constitue la couche extérieure continue.

Pour la mise en œuvre de l'adsorbant selon l'invention, il est préféré d'utiliser pour le cœur et la couche extérieure continue des solides zéolithiques. Lesdits solides zéolithiques diffèrent 15 par leur type structural et/ou par la composition chimique de leur charpente cristalline et/ou par la nature des cations compensateurs. De manière préférée, les zéolithes utilisées comme constituant du cœur de l'adsorbant sont les zéolithes de type structural FAU, notamment la zéolithe Y et la zéolithe X, les zéolithes de type structural BEA, notamment la zéolithe beta, les zéolithes de type structural EUO, notamment la zéolithe EU-1 et les 20 zéolithes de type structural TON, notamment la zéolithe ZSM-22. Les zéolithes utilisées comme constituant la couche extérieure continue sont de préférence des zéolithes ayant le type structural MFI, notamment la zéolithe silicalite. Des associations de solides zéolithiques pour former l'ensemble cœur/couche extérieure continue sont de manière très avantageuse 25 les associations zéolithe Y/silicalite, zéolithe X/silicalite, zéolithe beta/silicalite, zéolithe Y/zéolithe EU-1, zéolithe X/zéolithe EU-1, zéolithe Y/zéolithe ZSM-22 et zéolithe X/zéolithe ZSM-22.

La forme de chacun des cristaux compris dans l'adsorbant selon l'invention n'est pas un paramètre déterminant pour la mise en œuvre dudit adsorbant. Ils peuvent notamment se trouver sous la forme de sphère, de cylindre ou d'ellipsoïde.

30 La préparation de l'adsorbant non-homogène selon l'invention consiste à former une ou plusieurs couches de solides, dont l'une au moins est continue et sélective, sur un solide à forte capacité d'adsorption constituant le cœur de l'adsorbant selon l'invention ou sur un matériau support organique, facilement décomposable par un traitement thermique ou 35 chimique et laissant ainsi dans le cas de cette décomposition un volume de vide très important. Ledit matériau support organique peut par exemple être le polystyrène. L'une au moins desdites couches enrobe totalement le cœur de l'adsorbant de façon à former une

couche extérieure continue et sélective présentant une sélectivité diffusionnelle supérieure à 5. Cette couche extérieure continue et sélective est constituée d'un solide microporeux cristallisé, par exemple d'une zéolithe de type structurale MFI. Le cœur de l'adsorbant peut être constitué de l'un des matériaux cités plus haut.

5

L'adsorbant non-homogène selon l'invention peut, par exemple, être préparé par un procédé comprenant :

a) l'adhésion de nano-cristaux de zéolithes sélectives sur des cristaux de solides constituant le cœur avec éventuellement des agents de liaison chimique (agent de greffage) ou électrostatique (agent d'inversion de charge de surface). Cette adhésion peut être réalisée en une ou plusieurs opérations, par exemple en milieu agité et aqueux, par exemple après un traitement préalable du solide constituant le cœur avec un agent de liaison chimique ou électrostatique,

b) la croissance de zéolithes sélectives, avec éventuellement le dépôt ou la formation préalable de nano-cristaux jouant le rôle de germes permettant l'ensemencement, facilitant la croissance et adhérés par exemple par la méthode ci-dessus. Cette croissance peut être réalisée en une ou plusieurs opérations, par exemple en milieu agité et aqueux sous conditions hydrothermales avec les sources des éléments nécessaires à la cristallisation des zéolithes, par exemple après le dépôt de nano-cristaux de la zéolithe recherchée.

20

Les nano-cristaux de zéolithe peuvent être synthétisés par la méthode dite de « solution claire» telle qu'elle est décrite dans l'article de V. Valtchev et al (*J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 1914-1918). Les agents de liaison électrostatique peuvent être des polymères cationiques tels que ceux décrits par V. Valtchev et al ("Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn 25 of the 21st Century", Proceedings of the 13th International Zeolite Conference, Montpellier, France, 8-13 July 2001, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol 135, p298).

Le solide constituant le cœur peut éventuellement subir divers traitements avant le dépôt de la couche. Pour les zéolithes et matériaux mésoporeux, des traitements de modifications 30 thermiques et chimiques classiques connues de l'homme du métier peuvent être envisagés, en particulier, des opérations de calcination pour évacuer par exemple le structurant organique et des opérations d'échanges ioniques pour mettre les zéolithes sous la forme cationique recherchée. Des traitements de surface peuvent éventuellement être opérés pour extraire les éléments néfastes à la formation de cette couche, pour favoriser la réactivité du 35 cœur ou l'ancre des cristaux de cette couche. Ces traitements peuvent également comprendre l'adsorption d'agents spécifiques d'inversion de charge ou de greffage pour assurer l'adhésion des cristaux de la couche.

Après formation de la couche, des opérations de modifications thermiques et chimiques peuvent être conduites, pour décomposer par exemple les agents structurants, ou les agents de liaison organique, ou le matériau support organique s'il en est utilisé un, et pour mettre les zéolithes sous leur forme cationique recherchée.

5 L'adsorbant non-homogène peut être mis en forme par les techniques connues de l'homme du métier, en particulier la granulation ou l'extrusion, avec un liant. La mise en forme est avantageusement suivie d'un séchage et d'une calcination. Ces solides mis en forme peuvent subir des traitements thermiques et chimiques, tels que ceux décrits ci-dessus,
10 avant utilisation dans les procédés d'adsorption.

Le solide constituant le cœur de l'adsorbant est choisi de manière à conférer à l'adsorbant selon l'invention les dimensions requises. L'épaisseur de la couche extérieure continue et sélective est assurée par le contrôle des conditions d'adhésion, en particulier le nombre
15 d'étapes.

L'adsorbant selon l'invention peut être utilisé dans tous les procédés de séparation faisant appel à la sélectivité diffusionnelle comme force motrice de la séparation et utilisant des techniques de séparation par adsorption bien connues de l'Homme du métier se réalisant par
20 effet de pression (PSA ou Pressure Swing Adsorption), par effet de température (TSA ou Temperature Swing Adsorption), par un mixte des deux effets de température et de pression (PTSA ou Pressure and Temperature Swing Adsorption), par effet du vide (VSA ou Vacuum Swing Adsorption) ou en CCS (contre courant simulé), CCS réactif.

L'adsorbant selon l'invention est avantageusement utilisé dans des procédés de séparation de gaz ou de vapeur. Il est également utilisé avec succès dans des procédés de séparation de liquides. Il est de préférence utilisé pour la séparation d'isomères paraffiniques selon le degré de ramification (espèces normales, mono-, di-, tri-branchedes) et de manière très préférée pour la séparation des paraffines monobranchées des paraffines dibranchées.
25

30

EXEMPLES

Exemple 1 : préparation d'un adsorbant non-homogène selon l'invention.

35 On prépare un adsorbant non-homogène dans lequel le cœur est constitué de zéolithe X (type structural faujasite) et la couche extérieure est constituée d'une silicalite.

Une zéolithe X est synthétisée selon la méthode décrite par R.W. Thompson et al (*Zeolite*, 1993, vol 13). La taille moyenne des cristaux de cette zéolithe X est voisine de 6 µm.

Les nano-cristaux de silicalite-1 ont été synthétisés par la méthode dite de "solution claire" décrite dans l'article de V. Valtchev et al (*J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 1914-1918). Les nano-

5 cristaux de silicalite-1 sont adhérés sur la zéolithe X par inversion de charge avec un polymère cationique selon la méthode décrite dans l'article de V. Valtchev ("Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century", Proceedings of the 13th International Zeolite Conference, Montpellier, France, 8-13 July 2001, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol 135, p298). Une couche de silicalite-1 est formée sur les cristaux de zéolithe X

10 par croissance après adhésion de nano-cristaux de silicalite-1. La croissance des cristaux de silicalite-1 est effectuée par trois opérations hydrothermales à 95°C pendant 24 h dans le milieu conduisant aux nano-cristaux de silicalite-1. Après chaque opération hydrothermale, le solide en suspension est récupéré par filtration et lavé à l'eau permutée. Le solide issu des trois opérations de croissance hydrothermale est soumis à un traitement de calcination pour 15 extraire le structurant organique présent dans la porosité de la couche de silicalite-1 et nécessaire à sa formation. Le traitement de calcination est effectué de manière à limiter la détérioration de la couche, sous un mélange gazeux azote-oxygène, avec 5 % vol O₂, à 500°C pendant 2 h.

20 Le produit ainsi obtenu présente une couche extérieure de nano-cristaux de silicalite-1, continue et sélective, d'épaisseur de 1 µm, sur des cristaux de zéolithe X, à forte capacité d'adsorption, de diamètre de 6 µm.

Exemple 2 : Séparation de paraffines mono/dibranchées. Application à la séparation du 3-méthylpentane (3-MP) et du 2,2 diméthylbutane (22DMB)

25 Les performances d'un adsorbant homogène, testé pour réaliser la séparation du 3-méthylpentane (3MP) et du 2,2 diméthylbutane (22DMB), sont comparées à celles obtenues avec l'adsorbant non-homogène préparé selon l'exemple 1, testé pour la séparation des mêmes molécules. L'adsorbant homogène est entièrement constitué de zéolithe silicalite et se présente sous la forme d'une sphère de rayon R = 1 µm.

30 Les principales propriétés d'adsorption et de diffusion des molécules que l'on souhaite séparer, à savoir le 3-méthylpentane (3MP) et le 2,2 diméthylbutane (22DMB), dans les deux adsorbants étudiés sont notées dans le tableau 1.

Tableau 1 : propriétés d'adsorption et de diffusion du 3MP et du 22DMB dans la zéolithe X et dans la silicalite

	Zéolithe X	Zéolithe silicalite
Capacité d'adsorption à 200°C (% volume)	45,0	18,1
Coefficients de diffusion du 3MP à 200°C (m ² /s)	8*10 ⁻¹⁰	5*10 ⁻¹⁴
Coefficients de diffusion du 22DMB à 200°C (m ² /s)	2*10 ⁻¹⁰	2*10 ⁻¹⁶
Sélectivité diffusionnelle	4	250

Le tableau 1 montre clairement que la zéolithe X possède une très bonne capacité d'adsorption pour les molécules que l'on souhaite séparer, mais peu de sélectivité diffusionnelle. A l'inverse la silicalite présente une très bonne sélectivité diffusionnelle pour les deux paraffines, mais une capacité d'adsorption plus de 3 fois inférieure à celle de la zéolithe X. Enfin, les coefficients de diffusion du 3MP et du 22DMB sont beaucoup plus élevés dans la zéolithe X que dans la silicalite.

La capacité d'adsorption de l'adsorbant non-homogène se calcule par la formule

$$qs = qs_{\text{silicalite}} + \left(\frac{R_{cx}}{R_{\text{silicalite}}} \right)^3 \cdot (qs_x - qs_{\text{silicalite}}), \text{ où } qs_x \text{ et } qs_{\text{silicalite}} \text{ sont respectivement les}$$

capacités d'adsorption de la zéolithe X et de la silicalite à 200°C et R_{cx} et R_{silicalite} sont respectivement les rayons de la zéolithe X et de la silicalite.

Dans cet exemple, le rayon du cœur de l'adsorbant représente 75% du rayon total de l'adsorbant non-homogène, ce qui donne une capacité d'adsorption volumique représentant 29,4 % du volume de l'adsorbant, soit une augmentation de la capacité d'adsorption de 62,7% par rapport à celle de la silicalite. La capacité d'adsorption de l'adsorbant non-homogène est donc 1,627 fois plus importante que celle de l'adsorbant homogène.

Calcul des propriétés diffusionnelles :

Le tableau 2 présente les temps caractéristiques de diffusion du 3MP et du 22DMB dans l'adsorbant homogène constitué de silicalite (non conforme à l'invention) et dans l'adsorbant non-homogène constitué d'un cœur en zéolithe X et d'une couche extérieure en silicalite (conforme à l'invention). Ces temps caractéristiques sont définis dans le cas d'une sphère

par la formule $\frac{R_c^2}{D}$, où R_c est le rayon de la sphère et D le coefficient de diffusion, et représentent le temps moyen nécessaire à la molécule pour parcourir la distance caractéristique du solide étudié.

- 5 Tableau 2 : temps caractéristiques de diffusion du 3MP et du 2,2-DMB dans les deux adsorbants étudiés.

		Temps caractéristique de diffusion dans la zéolithe X (s)	Temps caractéristique de diffusion dans la silicalite (s)	Temps total (s)
Adsorbant homogène (entièvement constitué de silicalite)	3MP	—	20	20
	22DMB	—	5000	5000
Adsorbant non-homogène (œur en zéolithe X; couche extérieure en silicalite)	3MP	0.012	20	20.012
	22DMB	0.045	5000	5000.045

- Il apparaît que les temps caractéristiques de diffusion du 3MP et du 22DMB sont les mêmes 10 dans les deux adsorbants. La diffusion de ces molécules dans la zéolithe X étant très rapide, la résistance diffusionnelle induite par la présence de ce solide dans l'adsorbant non-homogène est négligeable. Les deux adsorbants sont donc identiques en terme de sélectivité diffusionnelle de séparation. En conséquence, l'adsorbant non-homogène selon l'invention permet de maintenir les propriétés de sélectivité diffusionnelle tout en doublant les 15 capacités d'adsorption de l'adsorbant homogène. L'introduction d'un cœur constitué d'un matériau adsorbant dans la structure d'un adsorbant de manière à former un adsorbant non-homogène conduit donc à une amélioration sensible de la capacité d'adsorption, l'adsorbant non-homogène conservant des propriétés de sélectivité diffusionnelle très satisfaisantes.

REVENDICATIONS

1. Adsorbant non-homogène formé d'un cœur et d'au moins une couche extérieure continue caractérisé en ce que le cœur dudit adsorbant présente une capacité d'adsorption volumique représentant au moins 35 % du volume de l'adsorbant et la couche extérieure présente une sélectivité diffusionnelle supérieure à 5.
5. 2. Adsorbant non-homogène selon la revendication 1 caractérisé en ce que la capacité d'adsorption volumique du cœur représente au moins 40 % du volume de l'adsorbant.
3. Adsorbant non-homogène selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que la sélectivité diffusionnelle est supérieure à 10.
10. 4. Adsorbant non-homogène selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la capacité d'adsorption du cœur est supérieure à celle de la couche extérieure continue.
5. Adsorbant non-homogène selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le cœur est partiellement ou totalement vide.
15. 6. Adsorbant non-homogène selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le cœur contient un solide micro- ou mésoporeux cristallisé.
7. Adsorbant non-homogène selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que la couche extérieure continue contient un solide microporeux cristallisé.
8. Adsorbant non-homogène selon la revendication 6 caractérisé en ce que le cœur présente une taille de cristaux comprise entre 0,1 µm et 0,4 mm.
20. 9. Adsorbant non-homogène selon la revendication 8 caractérisé en ce que le cœur présente une taille de cristaux comprise entre 0,2 µm et 50 µm.
10. Adsorbant non-homogène selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que la couche extérieure continue présente une épaisseur comprise entre 0,01 et 100 µm.
25. 11. Adsorbant non-homogène selon la revendication 10 caractérisé en ce que la couche extérieure continue présente une épaisseur comprise entre 0,1 et 10 µm.
12. Adsorbant non-homogène selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que le cœur et ladite couche extérieure continue sont des solides zéolithiques.
13. Adsorbant non-homogène selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé en ce qu'il se présente sous forme sphérique ou cylindrique.
30. 14. Adsorbant non-homogène selon la revendication 13 caractérisé en ce que le rayon du cœur représente au moins 40% du rayon total de l'adsorbant.
15. Utilisation d'un adsorbant selon l'une des revendications 1 à 14 dans un procédé de séparation de gaz ou de vapeur.
35. 16. Utilisation d'un adsorbant selon l'une des revendications 1 à 14 dans un procédé de séparation de liquides.

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITE

N° 11235*01

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR
(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

020884J

TITRE DE L'INVENTION :

ADSORBANT NON HOMOGENE ET SON UTILISATION DANS DES PROCEDES DE
SEPARATION DIFFUSIONNELLE

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

ELMALEH Alfred
Chef du Département Brevets
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
1 & 4, avenue de Bois-Préau
92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX FRANCE

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique)

JOLIMAITRE Elsa,
demeurant : 15bis, rue René Leynaud - 69001 LYON FRANCE

ROULEAU Loïc,
demeurant : 79, chemin des Pierronnières, Bâtiment F - 69390 CHARLY FRANCE

DUCREUX Olivier,
demeurant : 10, rue François Debergue - 78380 BOUGIVAL FRANCE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire
RUEIL-MALMAISON, le 30 juillet 2002

INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
Département Brevets

Alfred ELMALEH
Chef du Département

PCT Application

FR0302220

